第30卷 第8期 材 料 研 究 学 报 Vol. 30 No. 8
2016 年 8 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH August 2016

G18CrMo2-6钢在高温回火过程中第二相的演变

李振江 郑雷刚

(中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家(联合)实验室 沈阳 110016)

摘 要 应用扫描电子显微镜、透射电子显微镜和能谱技术等手段研究了G18CrMo2-6钢正火组织中第二相在680℃下保温一系列时间段的转变。结果表明,在正火后贝氏体中析出相主要为马氏体/奥氏体(M/A)组元和合金渗碳体(M_3C);在回火保温初期M/A分解为铁素体(α)与M_3C组织,随着保温时间延长M_3C逐渐球化并溶解,$M_{23}C_6$在晶界析出并长大,同时基体上有细小弥散的MC相析出。即回火保温过程中组织随时间的延长发生M/A→α+M_3C, M_3C→M_{23}C6+MC的变化。

关键词 金属材料, G18CrMo2-6钢, 第二相, 回火, 演变

分类号 TG161 文章编号 1005-3093(2016)08-0561-07

Evolution of Secondary Phase in G18CrMo2-6 Steel during High Temperature Tempering

LI Zhenjiang* ZHENG Leigang

(Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Manuscript received November 11, 2015; in revised form January 25, 2016.

*To whom correspondence should be addressed, Tel: (024)23971973, E-mail: zjli10b@alum.imr.ac.cn

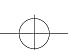
ABSTRACT The evolution of the secondary phase in G18CrMo2-6 heat-resistant steel induced by tempering at 680℃ for a series of durations was investigated by optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and energy dispersive X-ray detector (EDX). It demonstrates that martensite/austenite (M/A) particles and M_3C precipitate on bainite matrix after normalizing. During the tempering, decomposition of M/A particles into the M_3C carbides in bainite matrix can be found. The increasing of tempering time results in the precipitation of MC, the spheroidization and refinement of M_3C carbide as well as the precipitation and coarsening of M_{23}C6 carbide at the grain boundaries.

KEY WORDS metallic materials, G18CrMo2-6 steel, second phase, tempering, evolution

低合金CrMo耐热钢的含碳量低,合金成分以Cr、Mo为主。该类钢具有较高的热强性、优异的抗氧化性和抗氢脆性能、优良的加工工艺性及较高的性价比,广泛应用于核动力、石油和化工等领域的高温作业压力容器中[1, 2]。G18CrMo2-6钢是一种典型的低合金CrMo钢,碳含量较低,主要用于核电汽轮机缸体铸件的制造。汽轮机缸体的工作条件十分严苛,既要承受本身和装在其内部的零部件的重量及内外压差产生的作用力,还要承受沿缸体轴向和径向温度分布不均匀而产生的热应力,因此要求材料在服役过程中具有较高的强度、良好的塑性、韧性及加工性能。

在低合金耐热钢高温回火以及服役过程中,耐热钢中的碳化物的形态、成分、结构不断变化,使碳化物向动力学上更加稳定的类型、分布状态转变[3-7],碳化物的演变对此类耐热钢的力学性能有重要影响。因此,低合金CrMo耐热钢在回火过程中的析出相演化、表征研究一直受到关注[8-10]。在一般情况下,合金元素、温度均影响碳化物的演化过程。Fujita等[11]研究了2.25Cr1Mo钢和3Cr1.5Mo钢在600℃时效过程中碳化物的演化过程,发现在2.25Cr1Mo钢的高温回火过程中,随着回火保温时间的延长碳化物相结构演化的大致次序为: M_3C→M_3C+M_2C→M_3C+M_2C+M_7C_3→M_3C+M_2C+

2015年11月11日收到初稿; 2016年1月25日收到修改稿。
本文联系人: 李振江
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.640



M_7C_3+$M_{23}C_6$。而在3Cr1.5Mo钢的保温过程中, 随着保温时间的延长碳化物相结构演化的次序大致为: M_3C→M_3C + M_7C_3→M_3C + M_2C + M_7C_3 + $M_{23}C_6$→M_7C_3+M_2C+$M_{23}C_6$。陶鹏等[12, 13]研究了2.25Cr1Mo钢以及2.25Cr1MoV钢焊缝在700℃高温回火时碳化物的转变过程, 发现在高温回火保温过程中碳化物演化的次序为: M_3C→M_3C+M_7C_3→M_3C+M_7C_3+$M_{23}C_6$→M_7C_3+$M_{23}C_6$。由此可见, 回火条件不同则不同成分的低合金CrMo耐热钢具有不同的第二相演化次序。同样, G18CrMo2-6钢也因回火工艺的不同而表现不同的第二相析出行为, 并且第二相析出是影响其组织稳定性的重要因素。基于此, 本文对G18CrMo2-6钢在680℃进行了一系列时间间隔的回火实验, 研究其中第二相的变化规律。

1 实验方法

实验用G18CrMo2-6钢用真空感应炉中熔炼, 测定其成分列于表1所示。将铸件在1100℃均匀化退火20 h, 然后将其切割成尺寸为10 mm×10 mm×10 mm的热处理试块, 为了防止试样在热处理过程中氧化, 热处理试样用石英管封起来。将G18CrMo2-6钢在940℃保温2 h后以正火的方式冷却到室温, 随后进行回火处理一系列时间保温(0, 2, 10, 20, 100, 200, 500和1000 h)后空冷至室温进行组织分析。

对正火试样磨抛处理后, 用4%硝酸酒精腐蚀, 经扫描电镜观察后用Lepera试剂(1%偏重亚硫酸钠水溶液+4%苦味酸酒精溶液, 按体积1∶1混合)对试样进行着色腐蚀。在着色腐蚀条件下M/A组元为白色, 铁素体基体为土黄色。将着色试样在激光共聚焦显微镜(Laser Scanning Confocal Microscope LSCM)下观察。其他金相试样经研磨、抛光和4%硝酸酒精溶液浸蚀后, 用AXIOVERT 200MAT光学显微镜(OM)和扫描电子显微镜(SEM)观察试样组织。用Tenupol-5电解双喷减薄仪制备透射电镜(TEM)样品, 用Tecnai G^2 20及F20透射电镜观察样品中碳化物的形貌和分布, 并对组织结构进行分析, 同时用EDS分析碳化物的化学成分。

2 结果与讨论

2.1 正火后的第二相

图1给出了试样正火后微观组织, 正火后材料组织为67%铁素体+33%贝氏体, 其中贝氏体中有大块状相及少量条状、颗粒状析出相出现。对正火样品腐蚀后采用显微硬度仪进行标记, 用扫描电镜观察(图2a)。贝氏体基体上出现大块状相(图2a中的圆圈中部分)。样品进而进行着色腐蚀后通过激光共聚焦显微观察(图2b), 灰黑色基体上分布着白色岛状M/A组元, 与扫描电镜下块状第二相分布基本一致(图2b中圆圈中部分), 确定正火后大块状岛状组织为M/A组元, 其中M/A组元由马氏体和残余奥氏体组成[14]。

2.2 回火保温过程中第二相形貌的变化

低合金CrMo耐热钢回火保温时间对碳化物的演化有着重要影响。图3给出了回火热处理后金相组织。随着回火时间的延长金相显微镜下铁素体与贝氏体对比度降低。随着回火保温时间的延长白色部分所占比例逐渐增多, 似乎铁素体比例增多, 贝氏

表1 标准中G18CrMo2-6钢及实验用G18CrMo2-6钢的化学成分

Table 1 Chemical compositions of the steel G18CrMo2-6 in standard and this work (%, mass fraction)

Material	C%	Mn%	Si%	Cr%	Mo%	Ni%
Standard	0.15-0.2	0.5-0.9	0.2-0.6	0.4-0.65	0.45-0.7	0.3-0.5
G18CrMo2-6	0.16	0.75	0.45	0.61	0.61	0.46

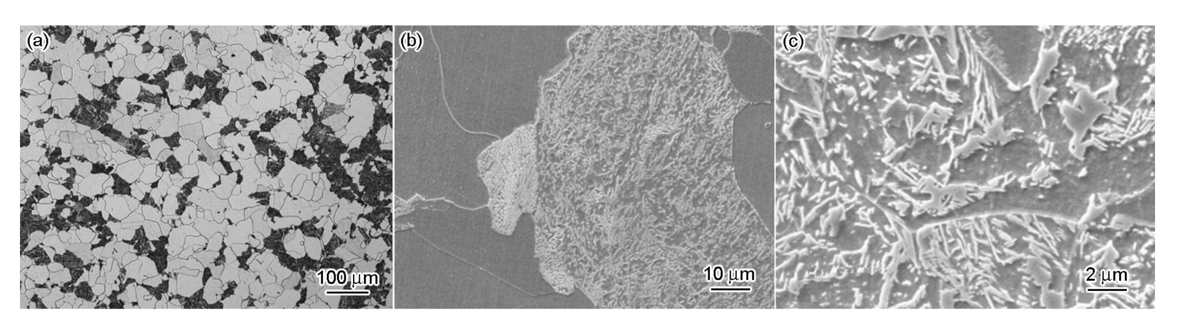


图1 G18CrMo2-6钢940℃×2 h正火后的微观组织

Fig.1 OM (a) and SEM (b, c) images of 940℃×2 h normalized G18CrMo2-6 steel

体比例减少。这是在回火保温过程中贝氏体基体上的M/A组元分解、M_3C溶解以及其他碳化物析出而造成金相下的假象。样品正火后贝氏体区局部区域有较多的大块状M/A组元分布(图4a), 在680℃回火

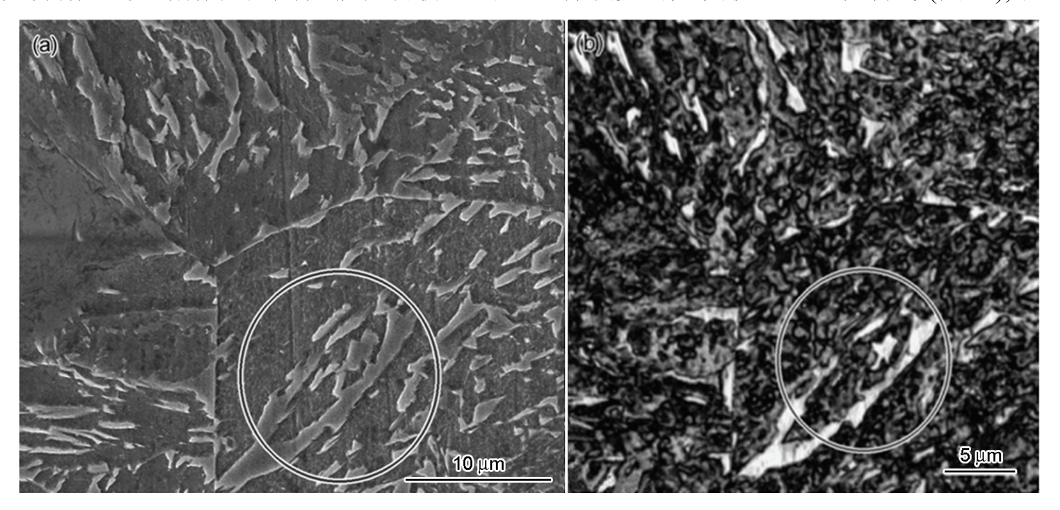


图2 G18CrMo2-6 钢正火后的微观组织

Fig.2 SEM (a) and LSCM (b) images of air-cooling normalized G18CrMo2-6 steel

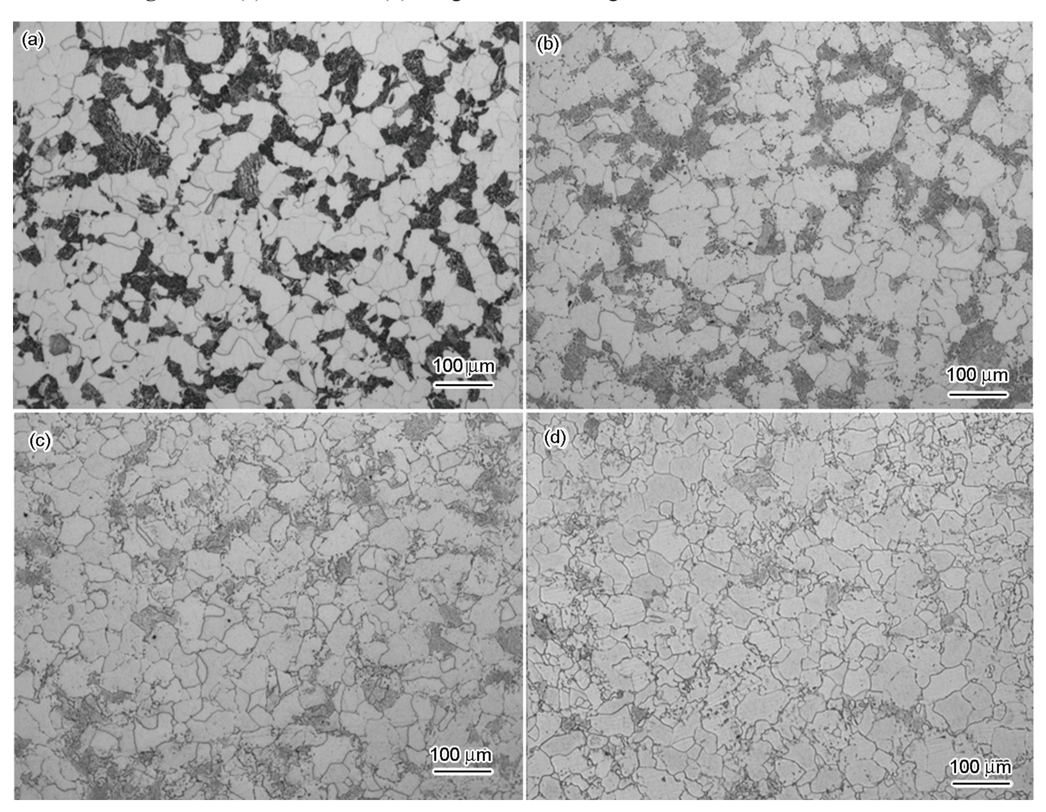


图3 在680℃保温不同时间的金相组织

Fig.3 The OM images of G18CrMo2-6 steel tempered at 680℃ for 0 h (a), 100 h (b), 500 h (c) and 1000 h (d)

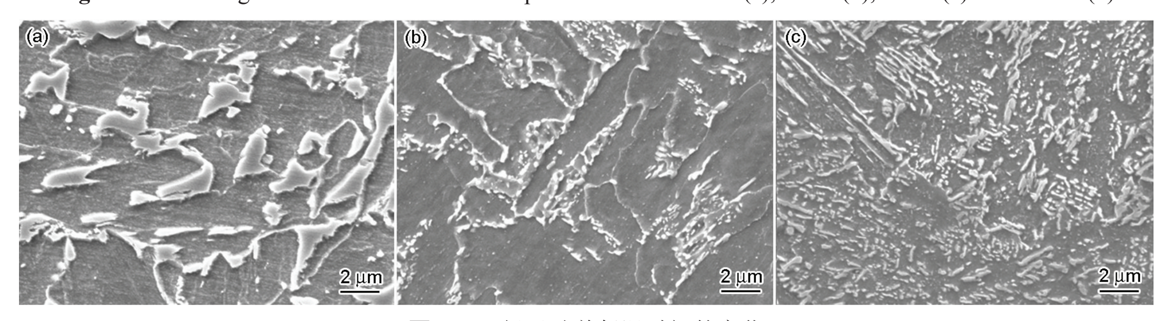


图4 M/A组元随着保温时间的变化

Fig.4 SEM images of M/A island after normalized (a) and tempered at 680℃ for 1 h (b), 2 h (c)

保温1 h后可见M/A组元已经分解, 但分解相仍在局部聚集(图4 b)。随着保温时间的延长, 当保温时间达到2 h后分解析出的第二相均匀分布在贝氏体区基体上(图4 c)。此外, 对不同时间回火热处理后的试样中贝氏体区域进行扫描电镜观察, 结果如图5所示。由图5可见, 在保温时间较短时, 除M/A组元发生溶解外贝氏体中析出相在形态上未发生明显变化, 第二相主要呈长条状和块状分布, 且第二相颗粒差异较大, 不均匀分布在贝氏体铁素体的基体上, 第二相主要由大块状M/A组元和长条状的第二相组织组成。短时间保温后, M/A组元基本全部完成分解, 随着回火时间的延长合金渗碳体发生球化, 长条状第二相数量逐渐减少, 细小颗粒状第二相数量增加, 弥散分布于铁素体贝氏体基体上(图5d-f)。随着回火时间的继续延长, 1000 h回火后的颗粒状第二相数量显著减少(图5f)。不同时间回火热处理后试样基体和晶界区域的扫描电镜观察结果如图6所示。由图6可见, 在回火保温刚开始时晶界上几乎没有第二相的出现, 铁素体基体上同样没有析出相出现(图6a)。随着回火时间的延长晶界上有析出相析出(图6b, c), 且逐渐长大粗化(图6d, e, f), 同时铁素体基体上有细小弥散的析出相析出(图6d, e, f)。

2.3 第二相的表征

图7a和b给出了大块状第二相的TEM像。低

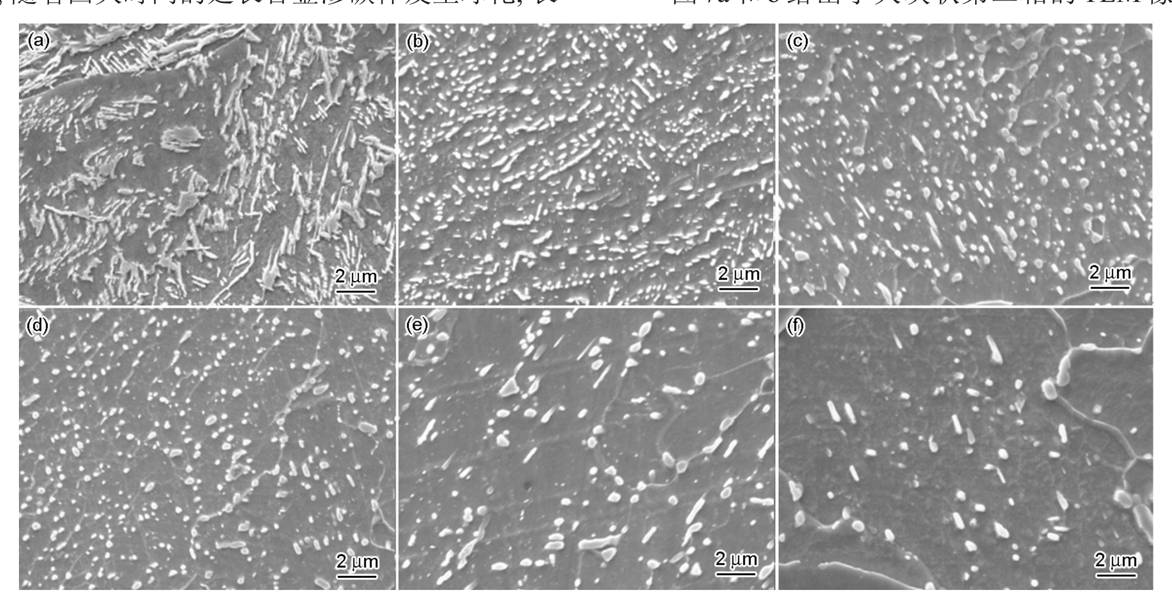


图5 G18CrMo2-6钢经过不同回火时间后贝氏体区的微观组织

Fig.5 SEM images of bainite region after tempered at 680℃ for 0 h (a), 20 h(b), 100 h (c), 200 h (d), 500 h (e) and 1000 h (f)

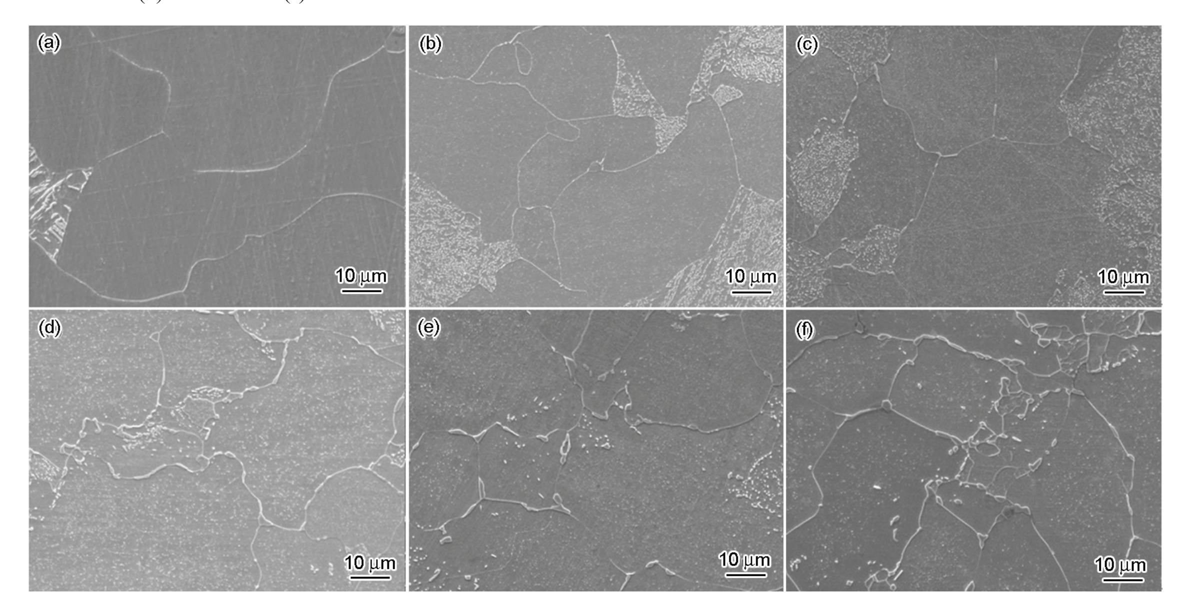


图6 G18CrMo2-6钢经过不同回火时间后晶界的微观组织

Fig.6 SEM images of grain boundary after normalized and tempered at 680℃ for 0 h (a), 20 h (b), 100 h (c), 200 h (d), 500 h (e) and 1000 h (f)

温回火后组织中大块状组织通过衍射斑点分析晶格类型与基体铁素体一样, 呈bcc结构, 其原始组织确认为M/A组元。图8a和b给出了680℃回火保温2 h、100 h回火后长条状、颗粒状第二相的TEM像, 由图可见, 回火保温时间延长后长条状析出相长度变短, 发生球化。根据衍射斑点(图8c), 长条状及颗粒状第二相大多为合金渗碳体M_3C, EDS(图8d)。分析结果表明, 碳化物的合金元素主要为Fe, 有少量的

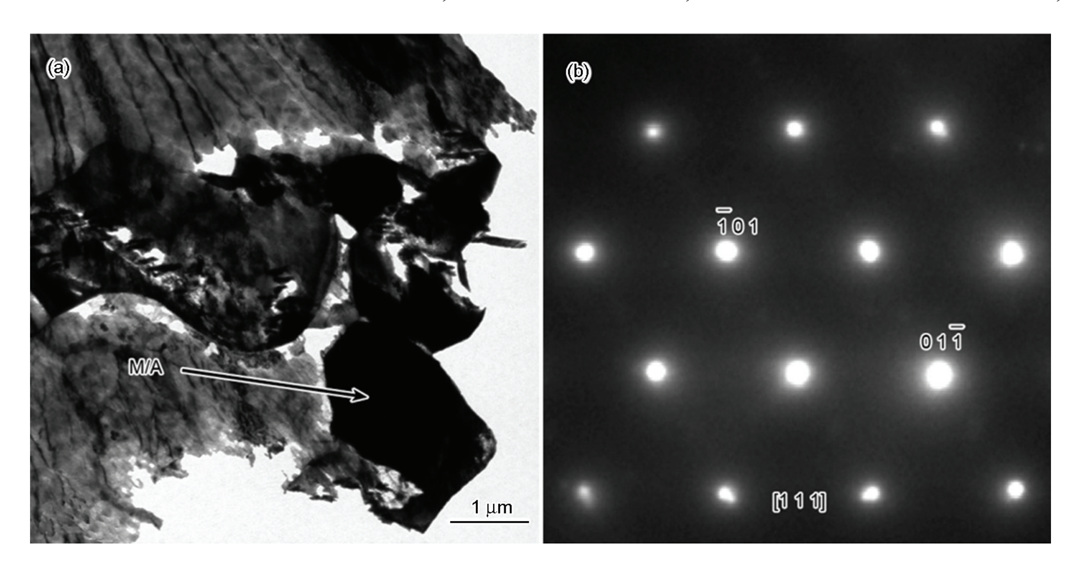


图7 G18CrMo2-6钢的大块状第二相TEM像及衍射斑点分析

Fig.7 TEM micrographs (a) and SAED pattern analysis of carbides (b) for G18CrMo2-6 steel normalized

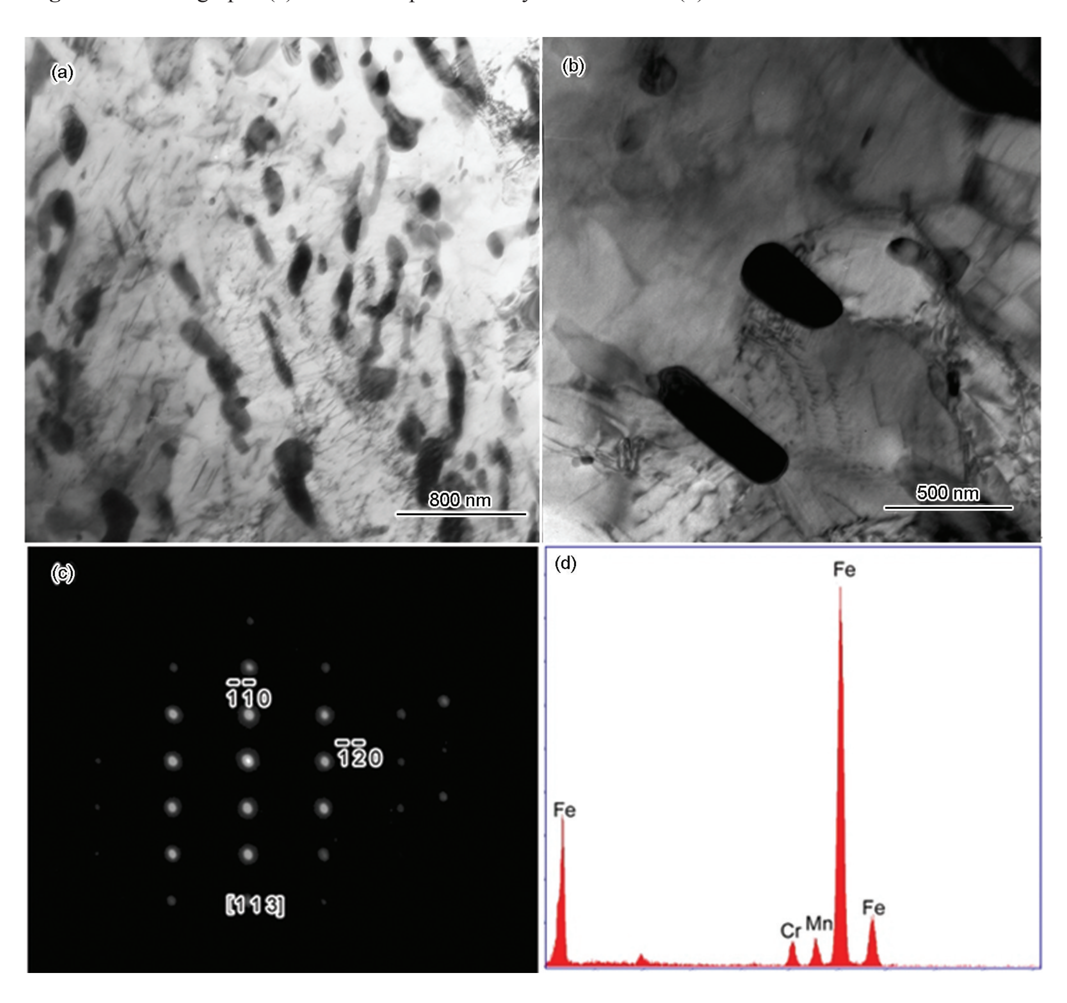


图8 G18CrMo2-6 钢回火组织的TEM像及碳化物衍射斑点分析

Fig.8 TEM micrographs of rod-like particle with small size within bainite (tempering with 2 h (a), 100 h (b)), SAED pattern analysis (c) and EDS result

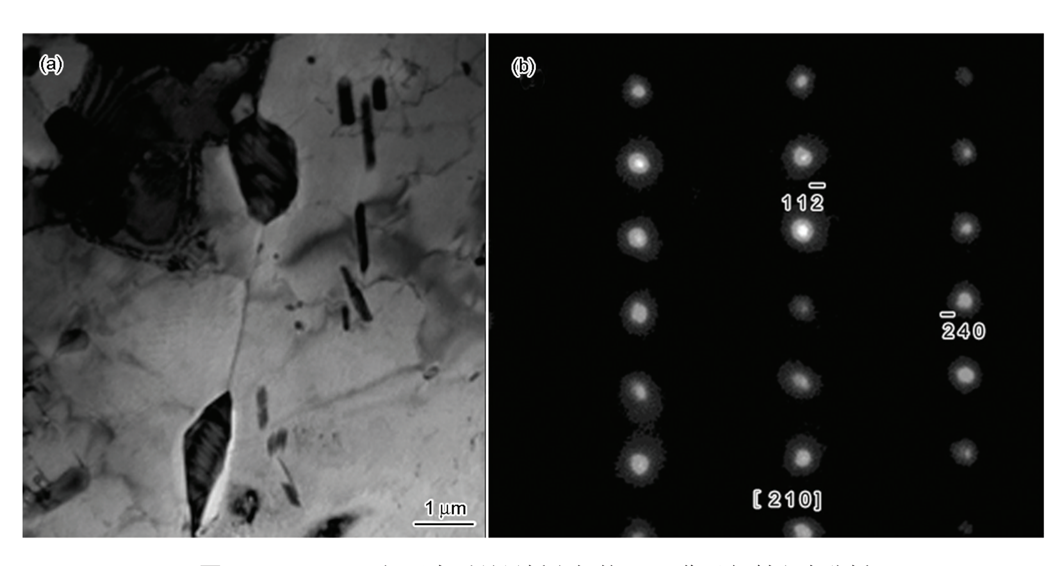


图9 G18CrMo2-6 钢回火后晶界析出相的TEM像及衍射斑点分析

Fig.9 TEM micrographs of $M_{23}C_6$carbide at grain boundary (a) and SAED pattern analysis (b)

Cr和Mn。由此可以看出, 随着回火保温时间的延长合金渗碳体的形貌随回火温度升高发生球化溶解, 由长条状变为细小的颗粒状。根据对晶界析出相进行透射电镜表征结果(图9), 可确定晶界析出相为$M_{23}C_6$。根据对SEM、EDS、TEM的分析, 正火后贝氏体区析出的M_3C属于亚稳相, 在高温回火保温过程中, 长条状合金渗碳体的平直面以及弯曲面的化学势不一致, 这一化学势差为C原子的扩散提供了驱动力, 扩散会导致平直面渗碳体(M_3C)的剥落与球化[2]。同时, 由于晶界处于高能态, 在高温下Cr、Mo、Mn等合金元素扩散能力加强, 并开始向晶界扩散, 与碳结合后形成$M_{23}C_6$在晶界析出, 从而使晶界能量降低。

在回火保温过程中, 随着保温时间的延长基体上有大量细小的颗粒状或针状的析出相析出。如图6(e, f)所示, 根据对析出相进行透射电镜微衍射分析, 确定其为MC相[14]。钢中以固态存在的MoC的析出相有利于阻止杂质元素P和S在晶界偏聚, 这对改善或抑制钢的回火脆性是有利的[15]。

根据一系列的形貌观察及表征分析, 在正火后贝氏体中析出相主要为M/A组元和合金渗碳体(M_3C), 在回火加热过程中M/A组元分解, M/A→α+M_3C。在回火保温过程中M/A组元分解为α和M_3C, 随着回火时间的延长M_3C发生球化溶解, 弥散细小的MC在铁素体基体上析出, $M_{23}C_6$在晶界析出并迅速长大, 即在回火过程中组织发生M/A→α+M_3C, M_3C→$M_{23}C_6$+MC的演化。

3 结　论

1. 将正火后的G18CrMo2-6钢在680℃保温不同时间, 材料的组织为铁素体与粒状贝氏体的混合组织, 其中粒状贝氏体由M/A组元及合金渗碳体(M_3C)组成。

2. 在材料的回火过程中随着保温时间的延长大块状M/A组元分解, 贝氏体基体上第二相逐步球化, 晶界上开始析出第二相并长大, 铁素体基体上逐步又第二相析出。在整个回火保温过程中第二相演变过程为M/A→α+M_3C, M_3C→$M_{23}C_6$+MC。

参 考 文 献

1 LI Yunlai, ZHANG Hanqian, PENG Bicao, LI Jinfu, Development and recent research of nuclear reactor pressure vessel steels, Pressure Vessel Technology, **27**(5), 36 (2010)
(李云良, 张汉谦, 彭碧草, 李金富, 核电压力容器用钢的发展及研究现状, 压力容器, **27**(5), 36(2010))

2 Y-R Im, Y Jun Oh, B-J Lee, J Hwa Hong, H-C Lee, Effects of carbide precipitation on the strength and charpy impact properties of low carbon Mn-Ni-Mo bainitic steels, Journal of Nuclear Materials, **297**(2), 138(2001)

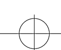
3 Tezuka H, Sakurai T, Microstructural investigations of long-term ex-service Cr-Mo steel pipe elbows, International Journal of Pressure Vessels and Piping, **82**(3), 165(2005)

4 Výrostková A, Kroupa A, Janovec J, Svoboda M, Carbide reactions and phase equilibria in low alloy Cr-Mo-V steels tempered at 773-993 K, Part I: Experimental Measurements, Acta Materialia, **46**(1), 31(1998)

5 Kroupa A, Výrostková A, Svoboda M, Janovec J, Carbide reactions and phase equilibria in low-alloy Cr-Mo-V steels tempered at 773-993 K, Part II: Theoretical Calculations, Acta Materialia, **46**(1), 39 (1998)

6 Kozeschnik E, Svoboda J, Fratzl P, Fischer F. D, Modelling of kinetics in multi-component multi-phase systems with spherical precipitates, Materials Science and Engineering: A, **385**(1-2), 157(2004)

7 Shen D D, Song S H, Yuan Z X, Weng L Q, Effect of solute grain boundary segregation and hardness on the ductile-to-brittle transition for a Cr-Mo low-alloy steel, Materials Science and Engineering: A, **394**(1-2), 53(2005)



8 Mann S, Muddle B, Characterization of the ξ- carbide in ex-service 1Cr-0.5Mo steels, Micron, **25**(6), 499(1994)

9 Hou T, Wu K, Alloy carbide precipitation in tempered 2.25Cr-1Mo steelunder high magnetic field, Acta Materialia, **61**(6), 2016(2013)

10 Yang H, Kim S, A study on the mechanical strength change of 2.25Cr- 1Mo steel by thermal aging, Materials Science and Engineering: A, **319**(23), 316(2001)

11 Fujita N, Bhadeshia H, Modelling simultaneous alloy carbide sequence in power plant steels, ISIJ international., **4**(7), 760(2002)

12 Tao Peng, Zhang Chi, Yang Zhigang, Hiroyuki T, Evolution and coarsening of carbides in 2.25Cr-1Mo steel weld metal during high temperature tempering, Journal of Iron and Steel Research International, **17**(5), 74(2010)

13 TAO Peng, ZHANG Chi, YANG Zhigang, Evolution of second phase in 225Cr-1Mo-0.25V steel weld metal during high temperature tempering, Acta Metallurgica Sinica, **45**(1), 51(2009)
(陶 鹏, 张 弛, 杨志刚, 2.25Cr-1Mo-0.25V钢焊缝中第二相高温回火转变, 金属学报, **45**(1), 51(2009))

14 Zhenjiang Li, Namin Xiao, Dianzhong Li, Junyong Zhang, Yongjian Luo, Ruixue Zhang, Effect of microstructure evolution on strength and impact toughness of G18CrMo2-6 heat-resistant steel during tempering, Materials Science and Engineering: A, **604**(16), 103(2014)

15 Shtansky D, Inden G, Phase transformation in Fe-Mo-C and Fe-W-C steels-I, the structural evolution during tempering at 700℃, Acta Materialia., **45**(7), 2861(1997)

